

REFORMING DEVICE FOR METHANOL

Patent Number: JP3199103

Publication date: 1991-08-30

Inventor(s): YAMAMOTO KAZUO

Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

Requested Patent: JP3199103

Application Number: JP19890338285 19891228

Priority Number(s):

IPC Classification: C01B3/32; B01J23/80

EC Classification:

Equivalents: JP2803266B2

Abstract

PURPOSE: To facilitate operation and the maintenance and inspection of device and equipment at the time of reforming a methanol-water mixed vapor in the presence of a catalyst with a combustion gas by controlling and changing the distribution ratio of the raw gas liq. mixture.

CONSTITUTION: The raw methanol-water liq. mixture separated into a passage 13 is introduced into a raw material evaporator 9 through a mixing header 10, heated by the low-temp. combustion gas after giving off its heat to a reforming tube bank, vaporized and sent to a raw gas header 4 through a raw gas header 11, and a part of the gas is introduced into a superheated gas from a raw material superheater 5 through a flow control valve B. The raw gas mixed by the raw gas header 4 is introduced into the raw gas superheater 5, heated by the high-temp. combustion gas and superheated. The superheated gas is adjusted to an optimum temp. for the reforming reaction and passed through a raw gaseous mixture inlet header 8 and a reforming tube to form a gaseous product.



① 日本国特許庁 (JP) ② 特許出願公開

⑬ 公開特許公報 (A) 平3-199103

⑭ Int. Cl.³ C 01 B 3/32 B 01 J 23/80 識別記号 庁内整理番号 9041-4C A 8017-4C M ⑮ 公開 平成3年(1991)8月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 メタノール改質反応装置

⑰ 特 願 平1-338285

⑱ 出 願 平1(1989)12月28日

⑲ 発 明 者 山 本 和 夫 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社

⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称
メタノール改質反応装置

2. 特許請求の範囲

メタノールと水の混合蒸気を触媒の存在下で
燃焼ガスにより反応を行うメタノール改質反応
装置において、燃焼ガスの流れ方向に原料蒸発
器(1)、原料過熱器、改質反応器、および、原
料蒸発器(2)を順次配置し、原料蒸発器(1)、お
よび、原料蒸発器(2)への原料メタノール-水
混合液の分配供給比を制御・変更することによ
り改質反応温度を制御することを特徴とするメ
タノール改質反応装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、メタノールのスチームリフターミ
ソフ(改質)反応により水を主成分とする改
質ガスを製造するメタノール改質反応装置の改
良に関する。
(従来の技術)

メタノールの改質(分解)反応は吸熱反応であ
り、改質反応に要する熱量は、触媒が充填され
た反応管を外部より加熱する方法で供給しなけ
ればならない。通常一般に、反応熱の供給、即
ち、反応管の加熱は、触媒管の外側を流れる熱
媒(水)を用いて行われる。

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3\text{H}_2 - 14.8 \text{ kcal/mole} \\ \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 - 8.7 \text{ kcal/mole} \\ \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2 - 23.5 \text{ kcal/mole} \end{array}$$

熱は、熱媒油を用いた場合に比べて総括伝熱係数が1/10以下と極めて小さく、伝熱効率、および、負荷追従性の点でより高温の燃焼ガスが必要となる。熱媒体である燃焼ガスの温度を高くすると、より耐熱性に優れた触媒が必要となる。既に、白金等の貴金属を有効成分とする耐熱性触媒に関する提案もなされているが、極めて高温で、しかも、副反応生成物(COガス)が多いと言った欠点がある。

一方、既に、メタノール改質触媒として實用されている銅系触媒は、低温で高活性で、副反応生成物が少なく、触媒寿命が長く、しかも、安価であり工業用触媒として理想的なものであるが、耐熱性が低いと言った特徴・特質を有している。この対策として、例えば、①耐熱性の異なる触媒(300℃、520℃)を充填した反応器を直列に配置する(特公昭57-42678号)方法や②高温の燃焼ガスに大量の二次空気を混合して得た低温の燃焼ガス(380℃)を加熱媒体とする方法(特開昭60-246201号)等が提案されている。

ることができないと言った欠点がある。
〔問題点を解決するための手段〕

発明者は、熱媒体として燃焼ガスを用いるメタノール改質装置の構成機器の構造と配置、および、それらの総括伝熱係数との関係について鋭意検討を行った結果、原料蒸発器を原料蒸発器(1)と原料蒸発器(2)に分割し、しかも、原料蒸発器、および、改質反応器を複数の垂直管群として構成すると共に、燃焼ガスの流れの方向順に原料蒸発器(1)、原料過熱器、改質反応器、原料蒸発器(2)を設置して、先ず、高温の燃焼ガスを原料蒸発器(1)、および、原料過熱器の熱源として利用したのち、温度の下がった中温の燃焼ガスを改質反応器の熱源として利用して、最後に、更に温度の低下した低温の燃焼ガスを原料蒸発器(2)の熱源として利用するよう各機器を配置し、更に、改質反応器の触媒層の温度、換言すれば、反応温度を原料メタノール-水混合液の原料蒸発器(1)、および、原料蒸発器(2)への分配供給比を変更する方法で

媒油によってなされる。熱媒油を用いる加熱方法には、総括伝熱係数が大きく、反応器をコンパクトに設計することができ、しかも、反応温度の制御が極めて容易であると言った特徴があり、既に、工業装置として実用化されている。しかし、反応装置・反応器の他に熱媒油ボイラーや熱媒循環ポンプ等の付帯設備を要し、改質反応装置としてはかなり複雑で高価なものになると言った欠点がある。

改質反応器(管)の中に、燃焼ガス発生装置を一体の装置として組み込んで、熱媒油を用いることなく、直接に燃焼ガスで触媒管を加熱するように設計すると、熱媒油ボイラー等の付帯設備が不要で、極めて簡単な改質反応装置となるため、既に、燃料電池用燃料改質装置やメタノール燃料自動車用オンボードリフォーマー・装置等としての種々の提案がなされている(特公昭54-23683号、特開昭62-70202号、特開昭62-260701号、特開昭63-138301号、特開昭63-138306号等)。しかし、燃焼ガスによる触媒管の加

〔発明が解決しようとする問題点〕
上記の方法では、触媒寿命の長期化、操業性は改善されるが、反応装置が2系列となるため改質装置が複雑になり、コンパクト化が難しく、一方、②の方法では負荷追従性はなかなかしく、一方、②の方法では負荷追従性はなかなか改善されるものと期待されるが、大量の二次空気を必要とするため、所要動力が大きくなり、安価な水蒸気を得ることが極めて困難であるものと推測される。

また、通常一般に、公害防止、並びに、省エネルギー等の観点から、燃焼ガス発生装置用燃料として灯油、および、或いは、メタノール、および、水素精製装置(PSA)のバージガスが使用されている。しかし、一般に、通常、起動時にはバージガスが利用が出来ないために燃焼ガスの組成が異なり、管外側の伝熱係数が変化する。また、負荷変動時には、管内外の伝熱係数が変化する。また、燃焼層の温度分布を改質触媒の最適使用温度範囲内に制御することが困難であり、改質触媒の性能を最大限に発揮させ

原料蒸発器(2)は、改質反応管等と同じ円筒容器内に設置しても良いが、別置の円筒容器内に設置する方が製作が容易で簡便である。

本発明を実施するとき、燃焼ガス発生装置1は、一般に、第1図に例示したように、メインテナンスの容易さの観点から同心円筒容器内の上部に配置される。従つて、通常、燃焼ガスの流れ方向は、先ず、内筒を下から上へ流れて原料蒸発器(1)と原料過熱器に熱を与えて中温となつたのち、改質反応管群部を上から下に流れ、最後に設計されるが、必ずしもこれに限定されるものではなく、所望によつて、燃焼ガス発生装置を下部に配置して燃焼ガスの流れ方向の順序を逆にしても良い。また、改質反応管群部の燃焼ガスと反応ガスの流れ方向は、改質反応速度、即ち、吸熱速度の観点から、一般に、並流が好ましいが、触媒の耐熱性能の如何によつては向流としても良く、任意である。

原料蒸発器(1)、および、改質反応管は、同心円筒容器内の同心円筒上の所定の位置に、ま

な例である。

原料貯槽(第1図では省略されている)から
定量ポンプ(第1図では省略されている)、流路
12を経て供給された原料メタノール-水混合液
は、流路13、および、流路14に分岐・分割さ
れる。流路14に分岐・分割された原料メタノ
ール-水混合液は、流量制御弁A、および、混
合液ヘッダ(1)3を経て原料蒸発器(1)2に導
かれて高温の燃焼ガスにより加熱されて蒸発・
気化し、原料ガスヘッダ(1)4、原料ガス過熱
器5を経て原料混合ガス入口ヘッダ-8へと導
かれる。一方、流路13に分岐・分割された原

(1) 2で原料メタノール-水混合液を蒸発・気化させたのち原料過熱器5で原料ガスを過熱して自らは中温の燃焼ガスとなって改質反応管群を加熱して反応熱を与えて低温の燃焼ガスとなる。低温の燃焼ガスは、流路15を経て原料蒸発器(2)9に導かれて保有する残余の熱量を原料メタノール-水混合液の蒸発潜熱として与えたのち流路16より大気中に排出される。

本発明を実施するとき、第1図、および、第2図に例示するように、原料蒸発器(1)、原料過熱器、および、改質反応管は、同一の同心円筒容器内の内側に原料蒸発器(1)と原料過熱器を配置し、その外側に改質反応管を配置すると共に、原料蒸発器(1)と改質反応管との間に隔壁17を設けて隔離して改質反応管への高温の燃焼ガスの直接的な接触を防止すると共に、燃焼ガスの流路を規制して、燃焼ガスの流れ方向に温度勾配を明確に設けるのが好ましい。また、

0.25、特開昭59-189937号(実施例1参照)の2を、呼び径8・1/4インチ、長さ2.4mの各改質反応管(48本)に充填し、常法に従って水素ガスで触媒を還元して賦活させた活性化メタノール改質触媒を使用した。

実施例1は、燃焼ガス発生装置1用燃料として灯油のみを使用した場合で、当該装置の冷起動時を想定したものである。先ず、当該装置内を水素ガスで置換したのち、常法に従って、燃焼ガス発生装置1に点火した。徐々に当該装置が暖められて約30分の後に改質触媒層の温度が230~250℃に、改質ガス出口ヘッダ-8の温度が250℃になった。

ここで、燃料流量を0.9 kg/hに設定して、原料メタノール-水混合液供給ポンプ(第1図では省略されている)を起動して原料メタノール-水混合液(混合モル比 CH₃OH:H₂O=1.0:1.5)を予熱器(第1図では省略されている。予熱温度100℃)、流路12を経て流路13、および、流路14に分割・分流させて流路13、混合液ヘッ

改質反応実験を続けて第1表、および、第2表に示す結果(平均値)を得た。本実験における原料蒸発量(1)、および、原料蒸発器(2)の蒸発量割合(平均値)は12:1であり、メタノール軽化率(平均値)99%であった。燃料の消費量(平均値)は1.9 kg/hで、改質反応器触媒層の温度分布は、触媒層の長さ方向に対して230~259℃で、その変動幅は10~20℃と実質的に一定であった。なお、改質反応器壁面筒壁面からのヒートロスは大凡670 kcal/hであった。

第1表 各機器および燃焼ガスの温度

	メタノール / 水		
	入口	出口	
No.1 原料蒸発器	100	164	No.1 原料蒸発器 原料過熱器 改質反応管
No.2 原料蒸発器	100	164	
	230	259	
	164	230	
	780	830	
	260	260	
	200	200	

た、原料過熱器は、原料蒸発器(1)の上部の燃焼ガス発生装置の周りの燃焼ガス流路内にスバヤラ状に配置するのが好ましい。また、原料蒸発器(2)は、改質反応管とは別置の円筒容器内に設置する方が製作が容易で、簡便で好まし

以下、本発明の実施例を、第1図に示した改質反応装置を使用して実施した好適な例について説明する。なお、以下に例示した実施例は、単に本発明の効果を具体的に説明するためのものであって、これにより本発明の技術範囲が限定されるものではない。

以下第1図に示した改質装置を使用して実施した実施例によって、本発明をより詳細に説明する。以下の実施例では、硝酸銅と硝酸亜鉛とを原料として共沈法で調製した共沈物にアルミニウムを加えて焼成したのち3.0φ×3.0mmの円柱状に成形した銅-亜鉛-アルミニウム系触媒(触媒組成 原子比 Cu:Zn:Al=1.00:0.75:

ター(2)10を経て原料蒸発器(2)9、並びに、流路14、流量制御弁A、および、混合液ヘッダ-器(1)3を経て原料蒸発器(1)2に供給(流量10.0 kg/h)して改質反応を開始させた。

次いで、常法に従って改質反応系のがス圧力(改質反応圧力)を10 ataに維持しながら、徐々に燃料流量、および、原料メタノール-水混合液流量を増量させて原料メタノール-水改質反応管の管壁温度が360℃を超えないように、また、原料メタノール-水混合ガスの混合ガスヘッダ-8における温度が230℃になるように、更にまた、触媒層の温度分布の幅が最小値になるように流量制御弁A、流量制御弁B、および、燃料流量の調整・制御を行った。

このようにして、原料メタノール-水混合液の供給を開始した時から約55分間の後に当該装置の運転状況は定常状態となり、毎時41 Nm³/hの改質ガスが生成した。

引き続いて、定常状態を保ちながら36時間

物質であるメタノール-水混合液の原料蒸発器

本発明によれば、改質反応温度の制御を原料

〔効果〕

なった。

転化率(平均値)が、81.2%と極めて低い値と
 焼ガス温度が680℃にまで低下し、メタノール
 施したところ、改質反応管6入口部における燃
 外は、全て実施例2と同様に改質反応を实
 発を原料蒸発器(1)2のみによって実施した以
 續して、原料メタノール-水混合液の気化・蒸
 実施例2において、流路13の遮断弁Cを開

比較例1

ガス組成 (モル分率)		反応生成ガス	燃焼ガス
CH ₄	OH		
0.005	0.126	0.005	0.17
0.010	0.010	0.010	0.28
0.210	0.210	0.210	0.53
0.649	—	0.649	0.02
—	—	—	—
N ₂	—	—	—
O ₂	—	—	—

第4表 改質ガス組成 (モル分率)

したものである。
 場合で、当該装置の通常の定常運転時を想定
 着精製法)からのバージガスと灯油とを併用す
 て水素ガス精製装置(フレイシヤースインク吸
 実施例2は、燃焼ガス発生装置1用燃料とし
 料として灯油のみの替わりに水素ガス精製装置
 からのバージガスと灯油とを併用し、原料メタ
 ノール-水混合液流量を59.0 kg/hに変更し
 た以外は、全て実施例1と同様に72時間
 の連続改質反応を続けて、毎時100Nm³/hの改

ガス組成 (モル分率)		反応生成ガス	燃焼ガス
CH ₄	OH		
0.005	0.126	0.005	0.08
0.010	0.010	0.010	—
0.210	0.210	0.210	0.09
0.649	—	0.649	0.76
—	—	—	0.07
N ₂	—	—	—
O ₂	—	—	—

第2表 改質ガス組成 (モル分率)

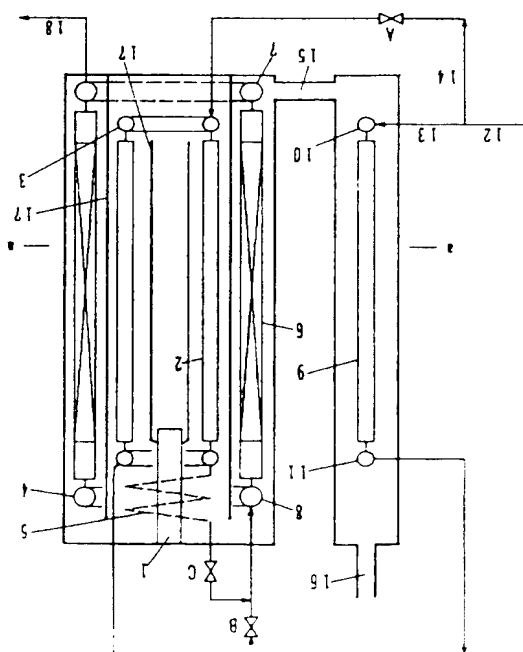
(1)、および、原料蒸発器(2)への分配供給比
 を変更することによって実施することが出来る
 ため、改質反応装置の構造が極めて簡単になり、
 その結果、運転操作が容易で、しかも、装置・
 機器の保守点検・整備の容易な、オンサイト型
 水素ガス発生装置となる。
 4. 図面の簡単な説明
 第1図、および、第2図は、本発明によるメ
 タノール改質反応装置の一実施例を示し、第1
 図はメタノール改質反応装置の断面図、第2図
 は第1図のa-a線断面図である。

No.1 原料蒸発器		No.2 原料蒸発器	
入口	出口	入口	出口
100	164	100	164
230	230	230	230
860	860	860	860
810	810	810	810
330	330	330	330
180	180	180	180

第3表 各機器および燃焼ガスの温度

質ガスと第3表、および、第4表に示した結果
 (平均値)を得た。本実験における原料蒸発器
 (1)、および、原料蒸発器(2)の蒸発量割合(平
 均値)は4.3:1であり、メタノール転化率(平
 均値)は98%であった。また、燃料の消費
 量(平均値)はバージガス34 Nm³/h、灯油1.3
 kg/hで、改質反応器触媒層の温度分布は、触
 媒層の長さ方向に対して230~266℃で、その
 変動範囲は10~20℃と実質的に一定であった。
 なお、改質反応装置円筒壁面からのヒートロス
 は、大凡1,680 kcal/hであった。

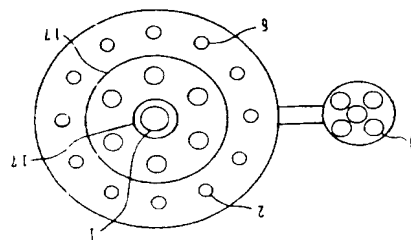
第1図



特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代理人 井理士 小堀 貞文

- 10: 混合液ヘッダー(2)、
- 11: 原料ガスヘッダー(2)、
- 17: 隔壁、
- A: 流量制御弁、
- B: 流量制御弁
- C: 遮断弁

第2図





PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03199103 A

(43) Date of publication of application: 30 . 08 . 91

(51) Int. Cl.

C01B 3/32

B01J 23/80

(21) Application number: 01338285

(22) Date of filing: 28 . 12 . 89

(71) Applicant: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
(72) Inventor: YAMAMOTO KAZUO

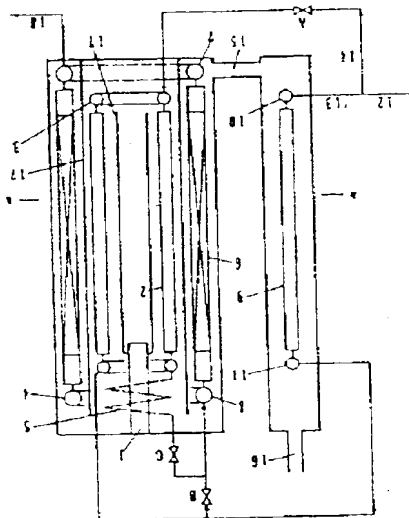
(54) REFORMING DEVICE FOR METHANOL

COPYRIGHT: (C)1991 JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To facilitate operation and the maintenance and inspection of device and equipment at the time of reforming a methanol-water mixed vapor in the presence of a catalyst with a combustion gas by controlling and changing the distribution ratio of the raw gas liq. mixture.

CONSTITUTION: The raw methanol-water liq. mixture separated into a passage 13 is introduced into a raw material evaporator 9 through a mixing header 10, heated by the low-temp. combustion gas after giving off its heat to a reforming tube bank, vaporized and sent to a raw gas header 4 through a raw gas header 11, and a part of the gas is introduced into a superheated gas from a raw material superheater 5 through a flow control valve B. The raw gas mixed by the raw gas header 4 is introduced into the raw gas superheater 5, heated by the high-temp. combustion gas and superheated. The superheated gas is adjusted to an optimum temp. for the reforming reaction and passed through a raw gaseous mixture inlet header 8 and a reforming tube to form a gaseous product.



100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200